

Family list

1 family member for:

JP2001328867

Derived from 1 application.

1 PIEZOELECTRIC MATERIAL AND ULTRASONIC PROBE

Publication info: **JP2001328867 A** - 2001-11-27

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PIEZOELECTRIC MATERIAL AND ULTRASONIC PROBE

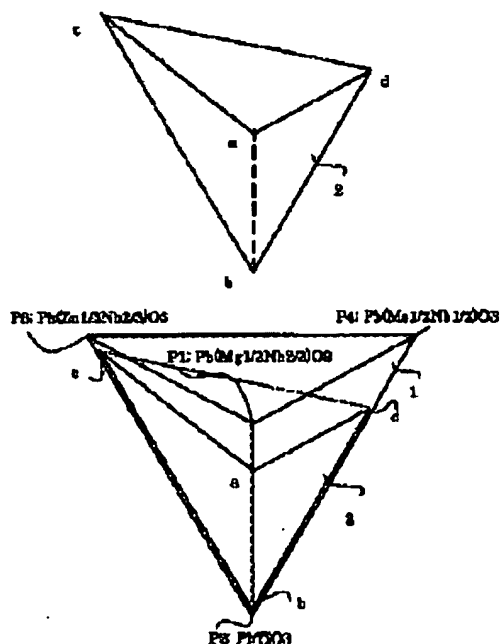
Patent number: JP2001328867
Publication date: 2001-11-27
Inventor: HOSONO YASUHARU; HARADA KOICHI; YAMASHITA YOHACHI
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
 - international: **A61B8/00; C04B35/46; C04B35/495; G01N29/24; H01L41/09; H01L41/187; H04R17/00; A61B8/00; C04B35/46; C04B35/495; G01N29/24; H01L41/09; H01L41/18; H04R17/00; (IPC1-7): C04B35/495; A61B8/00; C04B35/46; G01N29/24; H01L41/09; H01L41/187; H04R17/00**
 - european:
Application number: JP20000147341 20000519
Priority number(s): JP20000147341 20000519

Report a data error here

Abstract of JP2001328867

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric material having a high Curie point, a large electromechanical coupling coefficient (k_{33}), excellent uniformity in composition and high reliability when used as a vibrator of an ultrasonic probe. **SOLUTION:** This piezoelectric material comprises a composition represented by the formula $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (Me is at least one kind of metal selected from In and Yb; and $x+y+z+w=1$) in which x, y, z and w are each specified as values falling into a region formed by linearly connecting points of a ($x=0.80, y=0.20, z=0.00, w=0.00$), b ($x=0.02, y=0.98, z=0.00, w=0.00$), c ($x=0.02, y=0.02, z=0.98, w=0.00$) and d ($x=0.02, y=0.20, z=0.00, w=0.78$).

P 1 (X1,Y1,Z1,W1=1,0,0,0)
 P 2 (X2,Y2,Z2,W2=0,1,0,0)
 P 3 (X3,Y3,Z3,W3=0,0,1,0)
 P 4 (X4,Y4,Z4,W4=0,0,0,1)
 a ($x=0.80, y=0.20, z=0.00, w=0.00$)
 b ($x=0.02, y=0.98, z=0.00, w=0.00$)
 c ($x=0.02, y=0.02, z=0.98, w=0.00$)
 d ($x=0.02, y=0.20, z=0.00, w=0.78$)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-328867

(P2001-328867A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 4 B 35/495		A 6 1 B 8/00	— 2 G 0 4 7
A 6 1 B 8/00		C 0 4 B 35/46	M 4 C 3 0 1
C 0 4 B 35/46		G 0 1 N 29/24	5 0 2 4 G 0 3 0
G 0 1 N 29/24	5 0 2	H 0 4 R 17/00	3 3 2 A 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09		C 0 4 B 35/00	J 5 D 0 1 9
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-147341(P2000-147341)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 細野 靖晴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 原田 耕一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100083161

弁理士 外川 英明

最終頁に続く

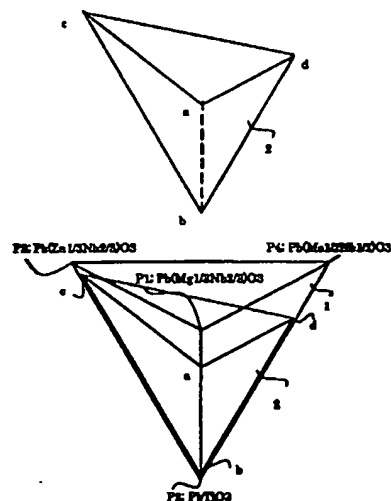
(54) 【発明の名称】 圧電材料および超音波プローブ

(57) 【要約】

【課題】高いキュリー点、大きな電気機械結合係数 (k_{33})、優れた組成均一性を併せ持ち、超音波プローブ用振動子に用いて高い信頼性を有する圧電材料を提供する。

【解決手段】式 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (Me は In , Yb から選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1$ を示す) で表され、 x , y , z および w はそれぞれ a ($x=0.80, y=0.20, z=0.00, w=0.00$)、 b ($x=0.02, y=0.98, z=0.00, w=0.00$)、 c ($x=0.02, y=0.02, z=0.96, w=0.00$)、 d ($x=0.02, y=0.20, z=0.00, w=0.78$) の点を直線的に結んだ領域に入る値として規定される組成物を含有する。

P 1 $(\text{Ox}, \text{Yb}, \text{Zn}, \text{W}) = (1.0, 0.0)$
P 2 $(\text{Ox}, \text{Yb}, \text{Zn}, \text{W}) = (0.1, 0.0)$
P 3 $(\text{Ox}, \text{Yb}, \text{Zn}, \text{W}) = (0.0, 1.0)$
P 4 $(\text{Ox}, \text{Yb}, \text{Zn}, \text{W}) = (0.0, 0.1)$
a ($x=0.80, y=0.20, z=0.00, w=0.00$)
b ($x=0.02, y=0.98, z=0.00, w=0.00$)
c ($x=0.02, y=0.02, z=0.96, w=0.00$)
d ($x=0.02, y=0.20, z=0.00, w=0.78$)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (ただし、MeはIn, Ybから選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す) で表され、 x, y, z および w はそれぞれ下記a, b, c, dの点を直線的に結んだ領域の値(線分ab上を除く)として規定される組成物を含むし、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として有する正三角錐を描き、前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標をそれぞれ(X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0, 0)、(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記した時、前記a, b, c, dの点は前記正三角錐の面上に位置し、座標X、Y、ZおよびWで表されること特徴とする圧電材料。

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

【請求項2】 前記組成物は、 x, y, z および w が前記領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をすべて含むことを特徴とする請求項1記載の圧電材料。

【請求項3】 0.001～3モル%の La_2O_3 、 Ta_2O_5 および WO_3 の群から選ばれる少なくとも1種の酸化物が前記組成物にさらに添加されることを特徴とする請求項1記載の圧電材料。

【請求項4】 前記酸化物が添加される前記組成物は、 x, y, z および w が前記領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも3種の成分を含みかつ前記組成物のキュリー点が 180°C 以上であることを特徴とする請求項3記載の圧電材料。

【請求項5】 超音波送受信面を有する圧電体と、前記圧電体の超音波送受信面および前記送受信面と反対側の面にそれぞれ形成される一対の電極とを具備し、前記圧

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

【請求項6】 前記圧電材料を構成する前記組成物は、 x, y, z および w が前記領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をすべて含むことを特徴とする請求項5記載の超音波プローブ。

【請求項7】 前記圧電材料は、前記組成物に0.001～3モル%の La_2O_3 、 Ta_2O_5 および WO_3 の群から選ばれる少なくとも1種の酸化物がさらに添加されることを特徴とする請求項5記載の超音波プローブ。

【請求項8】 前記酸化物が添加される前記組成物は、

2) O_3 をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として有する正三角錐を描き、前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標をそれぞれ(X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0, 0)、(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記した時、前記a, b, c, dの点は前記正三角錐の面上に位置し、座標X、Y、ZおよびWで表されること特徴とする圧電材料。

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

電体は、式 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (ただし、MeはIn, Ybから選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す) で表され、 x, y, z および w はそれぞれ下記a, b, c, dの点を直線的に結んだ領域の値(線分ab上を除く)として規定される組成物を含むし、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として有する正三角錐を描き、前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標をそれぞれ(X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0, 0)、(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記した時、前記a, b, c, dの点は前記正三角錐の面上に位置し、座標X、Y、ZおよびWで表されること特徴とする圧電材料からなることを特徴とする超音波プローブ。

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

x, y, z および w が前記領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも3種の成分を含みかつ前記組成物のキュリー点が 180°C 以上であることを特徴とする請求項7記載の超音波プローブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電材料および前記圧電材料からなる圧電体を備える医療用診断装置等に有用な超音波プローブに関する。

【0002】

【従来の技術】超音波プローブは、圧電体を有する超音波送受信素子を備えている。前記超音波プローブは、超音波を対象物に向けて照射し、その対象物における音響インピーダンスの異なる界面からの反射エコーを受信することにより前記対象物の内部状態を画像化するために用いられる。このような前記超音波プローブを組み込んだ超音波画像装置は、例えば人体内部を検査するための医療用診断装置および金属溶接内部の探傷を目的とする検査装置等に応用されている。

【0003】近年、前記医療用診断装置の一つとして、人体の断面像（Bモード像）に加え、心臓、肝臓、頸動脈等を対象に超音波の血流によるドプラシフトを利用して血流の速度を2次元でカラー表示することが可能な「カラーフローマッピング（CFM）法」を採用したものが開発され、前記医療用診断装置によりその診断能力が飛躍的に向上した。前記CFM法を採用した医療用診断装置は子宮や肝臓、脾臓などの人体のあらゆる臓器、器官の診断に用いられ、今後は冠血栓の診断も可能な装置を目指して研究がなされている。

【0004】前者のBモード像の場合には、身体的変化による小さな病変や空隙が明瞭に深部まで見えるようにするために、高解像度の画像が高感度で得られることが要求される。後者のCFM像を得ることができるドプラモードの場合には、直径が数 μm 程度の微小な血球からの反射エコーを用いるため、前記Bモードの場合に比べて得られる信号レベルが小さくなり、より高感度化が要求される。

【0005】従来、超音波プローブを構成する超音波送受信素子はその性能面から以下のような材料及び構造が用いられている。

【0006】超音波プローブにより生体に超音波を照射した際の超音波減衰は、骨等を除いて0.5～1dB/MHz \cdot cm程度であるため、前記生体から高感度の信号を得るには前記超音波送受信素子から照射される超音波の周波数を下げることが好ましい。ただし、周波数を下げ過ぎると超音波の波長が長くなって分解能が低下する恐れがあるため、通常、2～10MHzの周波数の超音波を放射するようにしている。

【0007】超音波送受信素子を構成する圧電体は、電気機械結合係数（ k_{33} ）が大きく、かつケーブルや装置浮遊容量による損失が少なく送受信回路とのマッチングが取りやすい誘電率の大きい材料で形成することが必要である。このため、従来圧電体は主としてチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）系セラミックから形成されている。また最近、亜鉛ニオブ酸鉛とチタン酸鉛（PZNT）に代表されるリラクサ材料とチタン酸鉛との複合酸化物単結晶の電気機械結合係数（ k_{33} ）がPZTより優れていると注目を集めており、それらを圧電体として用いた超音波送受信素子を有する超音波プローブ等も提

案されている。

【0008】これらの超音波プローブにおいては、高分解能化が進むと共に用いられる駆動電圧を増加させる傾向にある。さらには、電圧振幅を稼ぐために単極性パルスであった駆動波形を双極性にする試みもなされている。その結果、超音波送受信素子を構成する圧電体には大きな熱の負荷が掛かることになる。PZT、PZNTに代表されるペロブスカイト構造型圧電体は熱によりその構造が変化するためにその前後に圧電性が低下したりあるいは消失したりすることがある。そのためこのような超音波プローブに用いられる圧電体にはキュリー点が高くかつ電気機械結合係数（ k_{33} ）の大きな材料が求められている。

【0009】このような要求に対して、PZTはキュリー点は高いが電気機械結合係数（ k_{33} ）がそれほど大きくない、またPZNTを主体とするものは電気機械結合係数（ k_{33} ）は大きいキュリー点はそれほど高くないというように、いずれも求められている特性を充分満たすものではなかった。近年これらの特性を改善するために、リラクサ材料とチタン酸鉛との複合酸化物単結晶に更にスカンジウムを固溶させた系が試みられている。この圧電材料においては、キュリー点は大きくなり改善されるが、単結晶育成初期と終期におけるスカンジウムの組成分布のばらつきが大きいという難点がある。組成のばらつきは結晶内の特性ばらつきを生み、前記単結晶から超音波プローブ用振動子を得る場合、実使用可能な結晶領域が限定され、その結果実用的なものを得ることが難しい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、誘電率が大きくかつ高いキュリー点、大きな電気機械結合係数（ k_{33} ）、さらには優れた組成均一性を有する圧電材料を提供しようとするものである。

【0011】本発明の別の目的は、前記圧電材料を用いた、高感度化が可能でかつ高い信頼性を有する超音波プローブを提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる圧電材料は、式 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ （ただし、MeはIn、Ybから選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す）で表され、 x 、 y 、 z および w はそれぞれ下記a、b、c、dの点を直線的に結んだ領域の値（線分ab上を除く）として規定される組成物含有し、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として有する正三角錐を描き、前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標をそれぞれ（X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0, 0）、

(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記した時、前記a, b, c,

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

本発明に係わる超音波プローブは、超音波送受信面を有する圧電体と、前記圧電体の超音波送受信面および前記送受信面と反対側の面にそれぞれ形成される一対の電極とを具備し、前記圧電体は、式 $x\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3 - y\text{PbTiO}3 - z\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3 - w\text{Pb}(\text{Me}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}3$ (ただし、MeはIn, Ybから選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す)で表され、x, y, zおよびwはそれぞれ下記a, b, c, dの点を直線的に結んだ領域の値(線分ab上を除く)として規定される組成物を含有し、 $\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ 、P

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

以下、本発明に係わる圧電材料について図1を参照して詳細に説明する。

【0015】本発明の圧電材料は、式 $x\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3 - y\text{PbTiO}3 - z\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3 - w\text{Pb}(\text{Me}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}3$ (ただし、MeはIn, Ybから選ばれる少なくとも1種の金属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す)で表され、x, y, zおよびwはそれぞれ下記a, b, c, dの点を直線的に結んだ領域の値(線分ab上を除く)として規定される組成物を含有する。

【0016】すなわち、図1に示すように正三角錐1は $\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ 、 $\text{PbTiO}3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ および $\text{Pb}(\text{Me}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}3$ をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として描かれ、前記正三角錐1の前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標はそれぞれ(X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0,

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

換言すれば、x, y, z, wは図1に示す前記正三角錐1の面上のa ($x=0.80, y=0.20, z=0.00, w=0.00$)、b ($x=0.02, y=0.98, z=0.00, w=0.00$)、c ($x=0.02, y=0.02, z=0.96, w=0.00$)、d ($x=0.02, y=0.20, z=0.00, w=0.78$)の点を直線的に結んだ三角錐2で描

dの点は前記正三角錐の面上に位置し、座標X、Y、ZおよびWで表されること特徴とするものである。

【0013】

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

$\text{bTiO}3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ および $\text{Pb}(\text{Me}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}3$ をそれぞれ頂点P1、P2、P3およびP4として有する正三角錐を描き、前記頂点P1、P2、P3およびP4の座標をそれぞれ(X1, Y1, Z1, W1=1, 0, 0, 0)、(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記した時、前記a, b, c, dの点は前記正三角錐の面上に位置し、座標X、Y、ZおよびWで表されること特徴とする圧電材料からなる。

【0014】

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

0)、(X2, Y2, Z2, W2=0, 1, 0, 0)、(X3, Y3, Z3, W3=0, 0, 1, 0)、(X4, Y4, Z4, W4=0, 0, 0, 1)で表記される。例えば、前記頂点P1から前記P2、P3およびP4を結ぶ正三角形の面に垂直に下ろした前記正三角錐1の高さの中間点は、座標(X=0.5, Y=0.5/3, Z=0.5/3, W=0.5/3)で表される。また、前記正三角錐1において前記正三角形の面と平行で前記高さの中間点を横切る正三角形の面は、座標(X=0.5, Y+Z+W=0.5)で表される。

【0017】前記領域を規定する前記a, b, c, dの点は、前記正三角錐1の面上に位置し、かつ前記正三角錐1の頂点P1、P2、P3およびP4の座標X、Y、ZおよびWを用いて下記のように表される。

【0018】

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

かれる領域の値(線分ab上を除く)として規定される。

【0019】本発明に係わる圧電材料に含まれる組成物のx, y, zおよびwの値を規定した理由について以下に説明する。

【0020】 x , y , z および w を図1の三角錐2で描かれる領域における線分 ac , cd , da の外側の値にすると、前記組成物を含む圧電材料からなるブロックを幅 $150\mu\text{m}$ 以下の矩形形状の圧電体に加工した際に厚さ方向の電気機械結合係数(k_{33})が60%以下と小さくなる。これはこの範囲において前記組成物が組成的相境界(M. P. B)を持たなくなるためと考えられる。

【0021】なお、 x , y , z および w を図1の三角錐2で描かれる領域における点 b 付近とした場合、矩形形状の圧電体に加工した際に厚さ方向の電気機械結合係数(k_{33})はそれほど大きくないが、平板における厚さ方向の電気機械結合係数(k_t)は大きい。またこの領域ではキュリー点が高いため高温中での非破壊検査器等の応用に有効である。

【0022】したがって、 x , y , z および w を図1の a , b , c および d の点を直線的に結んだ三角錐2で描かれる領域内の値(線分 ab 上を除く)とした組成物を含有する圧電単結晶材料はキュリー点が高くかつ電気機械結合係数(k_{33} あるいは k_t)が大きい。また、前記圧電材料は組成の均一性に優れ、その結果広い領域において均一な特性をもたらす。このため、前記圧電材料を超音波プローブ用振動子として用いる場合、原材料として育成された結晶のはほぼ全領域を使用でき、効率的かつ経済的である。

【0023】本発明に係わる圧電材料に含まれる組成物は、 x , y , z および w が図1の三角錐2で描かれる領域内の値(線分 ab 上を除く)を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をすべて含むことが好ましい。

【0024】なお、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (ただし、 Me は In , Yb から選ばれる少なくとも1種の金属)で表される組成物は、その組成が化学両論比から多少ずれていてもよい。前記 Me は、1種類のみならず2種類以上の組み合わせでもよい。

【0025】また、前記組成物は、 x , y , z および w が図1の三角錐2で描かれる領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも3種の成分を含みかつ前記組成物のキュリー点が 180°C 以上であることがより好ましい。

【0026】更に、前記組成物は、その x , y , w , および w が図1の三角錐2で描かれる領域内の値を有するものに0.001~3モル%の La_2O_3 , Ta_2O_5 および WO_3 の群から選ばれる少なくとも1種の酸化物をさ

らに含有することにより特性の改善を図ることが出来る。このような酸化物を所定量含有することによって、前記圧電材料からなるブロックから矩形形状に加工した時の厚さ方向の電気機械結合係数(k_{33})が増加する効果をもたらす。

【0027】前記酸化物の含有量を規定したのは次のような理由によるものである。前記酸化物の含有量が0.001モル%未満の場合には、電気機械結合係数の向上を図る効果が有効に現われにくく、一方、前記酸化物の含有量が3モル%を越えると単結晶内に変析し、逆に電気機械結合係数を低下させる原因となる。より好ましい前記酸化物の含有量は、0.1~2モル%の範囲である。

【0028】前記酸化物が添加された前記組成物においても、 x , y , z および w が図1の三角錐2で描かれる領域内の値を有すると共に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも3種の成分を含みかつ前記組成物のキュリー点が 180°C 以上となることが好ましい。

【0029】本発明に係わる圧電材料は、前記酸化物以外の添加物、置換物、不純物等を本発明の効果を損なわない範囲で含有することを許容する。具体的には、 Nd_2O_3 , Sm_2O_3 等のランタニド元素、 MoO_3 , V_2O_5 等の添加物である。このような添加物を用いることにより前記圧電材料からなるブロックから矩形形状に加工した時の厚さ方向の電気機械結合係数(k_{33})が増加する効果をもたらす。また、 Bi_2O_3 , K_2O , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , HfO_2 等の不純物が0.1モル%以下含有されてもよい。

【0030】なお、本発明に係わる圧電材料を構成する組成物のより好ましい組成は、前記式 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の x , y , z , w が下記 e , f , g , h , i および j の点を直線的に結んだ領域の値(線分 ef 上を除く)を有するものである。すなわち、図2に示すように $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ をそれぞれ頂点 P_1 , P_2 , P_3 および P_4 として有する正三角錐1を描き、前記頂点 P_1 , P_2 , P_3 および P_4 の座標をそれぞれ(X_1 , Y_1 , Z_1 , $W_1=1$, 0 , 0 , 0)、(X_2 , Y_2 , Z_2 , $W_2=0$, 1 , 0 , 0)、(X_3 , Y_3 , Z_3 , $W_3=0$, 0 , 1 , 0)、(X_4 , Y_4 , Z_4 , $W_4=0$, 0 , 0 , 1)で表記した時、前記 e , f , g , h , i および j の点は前記正三角錐1の面上に位置し、座標 X , Y , Z および W で表される。

【0031】

	X	Y	Z	W
e	0.75	0.25	0.00	0.00

f	0.40	0.60	0.00	0.00
g	0.02	0.02	0.96	0.00
h	0.02	0.20	0.78	0.00
i	0.02	0.28	0.00	0.70
j	0.02	0.55	0.00	0.43

換言すれば、 x, y, z, w は図2に示す前記正三角錐1の面上の e ($X=0.75, Y=0.25, Z=0.00, W=0.00$)、 f ($X=0.40, Y=0.60, Z=0.00, W=0.00$)、 g ($X=0.02, Y=0.02, Z=0.96, W=0.00$)、 h ($X=0.02, Y=0.20, Z=0.78, W=0.00$)、 i ($X=0.02, Y=0.28, Z=0.00, W=0.70$)および j ($X=0.02, Y=0.55, Z=0.00, W=0.43$)の点を直線的に結んだ三角柱3で描かれる領域の値(線分 ef 上を除く)として規定される。

【0032】このような x, y, z および w を図2で示される e, f, g, h, i および j の点を直線的に結んだ三角柱3で描かれる領域の値(線分 ef 上を除く)とした組成物を含有する圧電材料は、より一層大きな電気機械結合係数(k_{33})を有する。

【0033】次に、本発明の圧電材料の製造方法について説明する。図4に、本発明圧電材料となる単結晶材料の育成装置の例を示す。図4において、電気炉19はその内部にコイル状のヒータ20を備え、ヒータ20に囲まれた電気炉内部には白金るつば21が設けられている。白金るつば21に所定組成の単結晶材料22を入れて加熱し、単結晶23を得る。

【0034】製造方法としては例えば、まず、 $Pb, Mg, Zn, In, Yb, Nb, Ti$ 等の酸化物または焼成により酸化物になる炭酸塩、硫酸塩、水酸化物、有機化合物等を必要モル数秤量し、充分混合、粉碎して700～900℃で仮焼する。

【0035】この仮焼粉体にフラックスとなる酸化鉛(PbO)や酸化ボロン(B_2O_3)を所望の比率で混合した後、白金るつばに充填する。ひきつづき、前記白金るつば内の混合物を1000～1400℃まで昇温させ、数時間保持後に0.2～10℃/時間で850℃まで冷却する。その後、前記るつば内の熔融混合物を室温まで冷却し、硝酸水溶液で煮沸することにより単結晶(圧電材料)を取り出す。

【0036】このような方法により得られた圧電材料をラウエX線装置を用いて方位を定めて所望の形状に加工し、得られた圧電体に電極を形成し、例えば20～200℃の温度で1～30KV/mmの電界を印加することにより分極して振動子を作製する。前記単結晶作製方法は、フラックス法の他のキロアーク法、チョクラルスキー法、ブリッジマン法、水熱育成法、薄膜法などを採用することができる。

【0037】次に、本発明に係わる超音波プローブを図3を参照して詳細に説明する。圧電材料からなる複数の圧電体11は、バックリング材12上に互いに分離して接着されている。前記各々の圧電体11は図の矢印A方向

に振動する。第1電極13は、前記各々の圧電体11の超音波送受信面からその側面および前記送受信面と反対側の面の一部に亘ってそれぞれ形成されている。第2電極14は、前記各々の圧電体11の前記送受信面と反対側の面に前記第1電極13と所望の距離隔ててそれぞれ形成されている。このような前記圧電体11、前記第1、第2の電極13、14により超音波送受信素子が構成される。音響マッチング層15は、前記各々の第1電極13を含む前記各圧電体11の超音波送受信面にそれぞれ形成されている。音響レンズ16は、前記各音響マッチング層15の全体に亘って形成されている。フレキシブル印刷配線板17は、前記各々の第1電極13に接続されている。アース電極板18は、前記各々の第2電極14に例えばはんだ付けにより接続されている。図示しない複数の導体(ケーブル)は前記フレキシブル印刷配線板17およびアース電極板18にそれぞれ接続される。

【0038】このような図3に示す構造の超音波プローブは、例えば次のような方法により作製される。まず、例えば平板状焼結体でなる圧電材料に導電膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により超音波送受信面および前記送受信面と反対側の面に導電膜を残す。つづいて、前記圧電材料の超音波送受信面となる面に音響マッチング層を形成し、これらをバックリング材12上に接着する。ひきつづき、ブレードを用いて前記音響マッチング層から前記圧電材料に亘って複数回切断することにより前記バックリング材12上に第1、第2電極13、14を有する互いに分離された複数の圧電体11と前記各圧電体11上にそれぞれ配置された複数の音響マッチング層15が形成される。次いで、前記音響マッチング層15に音響レンズ16を形成した後、フレキシブル印刷配線板17を前記第1電極13にそれぞれ接続し、前記第2電極14にアース電極板18を例えばはんだ付けにより接続し、さらに図示しない複数の導体(ケーブル)を前記フレキシブル印刷配線板17およびアース電極板18にそれぞれ接続することにより超音波プローブを作製する。

【0039】なお、前記圧電体11は、幅が150 μ m以下であることが好ましい。前記第1、第2電極13、14は、例えば $Ti/Au, Ni/Au$ または Cr/Au の二層金属膜から形成される。

【0040】前記圧電体11は、式 $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - yPbTiO_3 - zPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - wPb(Me_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (ただし、 Me は In, Yb から選ばれる少なくとも1種の金

属、 $x+y+z+w=1.00$ を示す)で表され、 x 、 y 、 z および w はそれぞれ下記 a 、 b 、 c 、 d の点を直線的に結んだ領域の値(線分 ab 上を除く)として規定される組成物を含む圧電材料からなる。すなわち、前述した図1に示すように $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ および $Pb(Me_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ をそれぞれ頂点 $P1$ 、 $P2$ 、 $P3$ および $P4$ として有する正三角錐を描き、前記頂点 $P1$ 、

	X	Y
a	0.80	0.20
b	0.02	0.98
c	0.02	0.02
d	0.02	0.20

本発明に係わる圧電材料に含まれる組成物は、 x 、 y 、 z および w が図1の三角錐2で描かれる領域内の値を有すると共に、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ および $Pb(Me_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ をすべて含むことが好ましい。

【0042】前記圧電体11は、前記式で表され、 x 、 y 、 z および w がそれぞれ前述した図2に示す正三角錐1の面上の e ($X=0.75$, $Y=0.25$, $Z=0.00$, $W=0.00$)、 f ($X=0.40$, $Y=0.60$, $Z=0.00$, $W=0.00$)、 g ($X=0.02$, $Y=0.02$, $Z=0.96$, $W=0.00$)、 h ($X=0.02$, $Y=0.20$, $Z=0.78$, $W=0.00$)、 i ($X=0.02$, $Y=0.28$, $Z=0.00$, $W=0.70$)および j ($X=0.02$, $Y=0.55$, $Z=0.00$, $W=0.43$)の点を直線的に結んだ三角柱3で描かれる領域の値(線分 ef 上を除く)として規定される組成物を含む圧電材料から形成されることがより好ましい。

【0043】前記圧電体11は、前記組成物に0.001~3モル%の La_2O_3 、 Ta_2O_5 および WO_3 の群から選ばれる少なくとも1種の酸化物がさらに含有される圧電材料から形成されることを許容する。前記酸化物の含有量を規定したのは、前記圧電材料で述べたのと同様な理由による。

【0044】本発明に係わる超音波プローブは、前記した組成物を含む圧電材料からなる圧電体を備えており、このような組成物を有する前記圧電材料は、キュリー点が高く、かつ電気機械結合係数(k_{33})が大きく、したがって、このような圧電材料からなる圧電体を備えた超音波プローブは高感度、高分解能かつ高い信頼性を有することができる。

【0045】さらに、前記圧電体は高いキュリー点を有するため、前記圧電体に高電圧(熱の発生)あるいは双極性パルス駆動による脱分極等を生じることなく印加することができる。その結果、前記圧電体の大きな電気機械結合係数(k_{33})との相互作用により極めて衝撃力

$P2$ 、 $P3$ および $P4$ の座標をそれぞれ($X1$, $Y1$, $Z1$, $W1=1$, 0 , 0 , 0)、($X2$, $Y2$, $Z2$, $W2=0$, 1 , 0 , 0)、($X3$, $Y3$, $Z3$, $W3=0$, 0 , 1 , 0)、($X4$, $Y4$, $Z4$, $W4=0$, 0 , 0 , 1)で表記した時、前記 a 、 b 、 c 、 d の点は前記正三角錐の面上に位置し、座標 X 、 Y 、 Z および W で表されること特徴とする圧電材料である。

【0041】

Z	W
0.00	0.00
0.00	0.00
0.96	0.00
0.00	0.78

の強い超音波を放射する超音波プローブを実現できる。このような超音波プローブは、結石破碎装置等にも有効に利用できる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

実施例1~20

0.7リットルのポリエチレンボット中でジルコニアボールと純水を用いて、純度が99.9%以上の MgO と Nb_2O_5 とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1200℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンの $MgNb_2O_6$ 粉末を調製した。

【0047】同様にして純度が99.9%以上の ZnO と Nb_2O_5 とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンの $ZnNb_2O_6$ 粉末を調製した。

【0048】次いで純度が99.9%以上の In_2O_3 および Yb_2O_3 と Nb_2O_5 とをそれぞれ等モルずつになるよう秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンの $InNbO_4$ 、 $YbNbO_4$ 粉末をそれぞれ調製した。

【0049】つづいてこれらの粉末と純度が99.9%以上の PbO 、 TiO 及び表1、表3に示す添加物をそれぞれ表1、表3に示した組成になるように秤量し、ボットミル中でジルコニアボールと純水を用いて粉碎、混合した後、乾燥し、さらに800℃で2時間仮焼した。得られた各仮焼物をボット中で再び粉碎してサブミクロンの粉体を作製した。

【0050】

【表1】

実施例	x*(mol%)	y*(mol%)	Z*(mol%)	W*(mol%)	wのMe元素	添加物	添加物含有量 (mol%)
1	0.54	0.33	0.00	0.13	In	-	-
2	0.40	0.35	0.00	0.15	In	-	-
3	0.34	0.35	0.00	0.31	In	-	-
4	0.27	0.35	0.00	0.38	In	-	-
5	0.14	0.36	0.00	0.50	In	-	-
6	0.34	0.35	0.00	0.31	In	La2O3	1.0
7	0.34	0.35	0.00	0.31	In	Ta2O5	1.0
8	0.34	0.35	0.00	0.31	In	WO3	1.0
9	0.07	0.14	0.73	0.06	In	-	-
10	0.13	0.19	0.55	0.13	In	-	-

【0051】

【表3】

実施例	x*(mol%)	y*(mol%)	Z*(mol%)	W*(mol%)	wのMe元素	添加物	添加物含有量 (mol%)
11	0.17	0.22	0.45	0.16	In	-	-
12	0.20	0.25	0.36	0.19	In	-	-
13	0.27	0.30	0.18	0.25	In	-	-
14	0.27	0.30	0.18	0.25	In	La2O3	1.0
15	0.27	0.30	0.18	0.25	In	Ta2O5	1.0
16	0.27	0.30	0.18	0.25	In	WO3	1.0
17	0.54	0.36	0.00	0.10	Yb	-	-
18	0.54	0.36	0.00	0.10	Yb	Ta2O5	1.0
19	0.07	0.15	0.73	0.05	Yb	-	-
20	0.07	0.15	0.73	0.05	Yb	Ta2O5	1.0

【0052】次いで、前記各仮焼粉体と酸化鉛とを1:3の割合で混合し、これらの混合物1kgを200mlの白金るつばにそれぞれ入れ、白金製の蓋で密閉した。つづいて、前記各るつばを電気炉の中にそれぞれセットし、1250℃まで100℃/時間で昇温させた。6時間の保持後、前記各るつばの下部に酸素を導入し、底部を上面よりも20℃以上低温となるように酸素流量を調整した。ひきつづき、1℃/時間で850℃まで冷却した。その後に室温まで冷却し、20%硝酸水溶液で24時間煮沸し、圧電材料である単結晶を取り出した。得られた各単結晶は、10mm角を有する角板状であった。

【0053】前記各単結晶を【100】に方位を定め、これらを加工して8mm×8mm×0.4mmの角板試料をそれぞれ作製した。これらの角板の上下面および側面にTi/Au導体膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。シリコンオイル中で200℃×15kV/mmの電界を印加しながら25℃まで冷却して分極を行なった。これらの試

料について誘電率を測定した。さらに平板における厚さ方向の電気機械結合係数(k_t)を共振-反共振法にて測定した。ついで、前記各単結晶をダイシングソーを用いて幅150μm、厚さ400μm、長さ6mmの矩形状の試料をそれぞれ切り出し後、これらの試料について厚さ方向の電気機械結合係数(k₃₃^{*})を同様にして測定した。なお、電気機械結合係数(k₃₃^{*}およびk_t)は、共振-反共振法を用いてそれぞれ式1により求めた。

【0054】

【式1】

$$\frac{1}{ktork33^*} = 0.405 \frac{fr}{fa - fr} + 0.810$$

【0055】ただし、数式中のfrは共振周波数、faは反共振周波数をそれぞれ示す。

【0056】得られた結果を表2、表4に示す。

【0057】

【表2】

実施例	誘電率	kt(%) (室温)	k33(%) (室温)	k33(%)変化率 (100℃)	キュリー 点(℃)
1	3140	58.4	84.2	-1.2	176
2	2780	58.8	83.4	0	202
3	2600	58.0	83.0	+1.0	215
4	2420	55.2	82.6	+0.9	228
5	2060	53.6	81.8	+0.4	254
6	2730	57.4	83.8	-0.3	218
7	2550	57.2	83.6	-0.3	215
8	2580	57.2	83.4	-0.3	220
9	3320	58.2	83.8	-0.9	179
10	3140	58.4	83.6	-0.8	188

【0058】

【表4】

実施例	誘電率	k ₃₃ (%) (室温)	k ₃₃ (%) (室温)	k ₃₃ (%) (100℃)	キュリー 点(℃)
11	3050	58.0	83.5	-1.6	193
12	2960	57.8	83.4	-0.9	197
13	2780	56.8	83.2	+1.0	206
14	2800	57.0	84.0	0	210
15	2730	57.0	83.5	0	207
16	2850	57.0	83.5	0	210
17	3080	57.2	80.0	-0.3	192
18	3160	58.0	81.4	-0.5	195
19	3290	58.6	81.7	-0.1	187
20	3300	58.6	82.0	-0.3	190

【0059】次いで前記各単結晶の電気機械結合係数（ k_{33} ）の温度依存性を室温から200℃の範囲で調査した。室温での電気機械結合係数（ k_{33} ）と100℃における電気機械結合係数（ k_{33} ）の変化率を比較し合わせて表2、表4に示す。

【0060】さらに、前記各円板状の焼結体を用いて前述した図3に示すアレイ形超音波プローブを作製した。すなわち、前記円板状の焼結体を加工して幅10mm、長さ10mm、厚さ400μmの角板を作製した。得られた角板の上下面および側面にTi/Au導体膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。つづいて、前記角板の超音波送受信面となる面に音響マッチング層15を形成した後、これらをバックング材12上に接着した。引き続き、ダイヤモンドブレードを用いて前記音響マッチング層15から前記角板に亘って切り込み、150μmの幅で短冊状に切断した。この切断により、前記バックング材12上に第1、第2電極13、14を有する互いに分離された幅150μm、長さ10mm、厚さ400μm、100個の圧電体11と前記各圧電体11上にそれぞれ配置された複数の音響マッチング層15が形成された。次いで、前記音響マッチング層15に音響レンズ16を形成した後、フレキシブル印刷配線板17を第1電極13に供される前記導電膜部分に半田付けにより接続した。また、アース電極18を第2電極14に供される前記導電膜部分に半田付けにより接続した。なお、フレキシブル印刷配線板17およびアース電極18は導電ペーストを用いて前記導体膜に接続してもよい。さらに図示しない110pF/m、長さ2mの複数の導体（ケーブル）をフレキシブル印刷配線板17およびアース電極板18にそれ

ぞれ接続することによりアレイ形超音波プローブを製造した。

【0061】得られたアレイ型超音波プローブについて高電圧駆動をした場合、あるいは双極性パルス駆動をしたいずれの場合にも脱分極は起きず感度低下は見られなかった。

実施例21～22

まず、0.7リットルのポリエチレンボット中でジルコニアボールと純水を用いて、純度が99.9%以上のMgOとNb₂O₅とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1200℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのMgNb₂O₆粉末を調製した。

【0062】同様にして純度が99.9%以上のZnOとNb₂O₅とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのZnNb₂O₆粉末を調製した。

【0063】次いで純度が99.9%以上のIn₂O₃とNb₂O₅とを等モルずつになるよう秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのInNbO₄粉末をそれぞれ調製した。

【0064】つづいてこれらの粉末と純度が99.9%以上のPbO、TiO₂及び表5に示す組成になるように秤量し、ボットミル中でジルコニアボールと純水を用いて粉碎、混合した後、乾燥し、さらに800℃で2時間仮焼した。得られた各仮焼物をボット中で再び粉碎してサブミクロンの粉体を作製した。

【0065】

【表5】

実施例	x*(mol%)	y*(mol%)	Z*(mol%)	W*(mol%)	wのMe元素	添加物	添加物含有量(mol%)
21	0.34	0.35	0.00	0.31	In	-	-
22	0.17	0.22	0.45	0.18	In	-	-

【0066】前記各仮焼粉体と酸化鉛とを1:3の割合で混合し、これらの混合物を15mmφ×200mmの白金るつばにそれぞれ入れ、白金製の蓋で密閉した。つづいて、図4に示した中央部の温度が1250℃～13

50℃、上下方向に2分割されたヒータ2により上下方向の平均温度勾配が0.5℃/mmから3℃/mmとした内径50mm、長さ1000mmの縦型電気炉19に前記白金るつば20を下支えにし、1250℃の温度ま

で7時間で昇温した後、6時間保持して前記るつぼ20内の結晶原料を溶融させた。ついで、前記白金るつぼ20を電気炉19の中央により下部の温度勾配部分に向かって微速度で約500mm下降させ、その後室温まで放冷した。前記白金るつぼをそれぞれ破り、内容物を取り出した。20%硝酸水溶液で24時間煮沸し、圧電材料である単結晶を取り出した。得られた各単結晶は、15mmφ×20mm程度であった。前記各単結晶を核発生点から0.5mm程度の平板試料を4mm間隔で各5枚ずつ切り出した。これらを加工して5mm×5mm×0.4mmの角板試料をそれぞれ作製した。これらの角板の上下面および側面にTi/Au導体膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。その後、これらの試料について誘電率の温度特性を測定した。その結果を表6にそれぞれ示す。

【0067】

【表6】

実施例	核発生点からの距離 (mm)	室温での 誘電率	キュリー 点(°C)
21-1	0	2600	215
21-2	5	2630	215
21-3	10	2580	217
21-4	15	2540	216
21-5	20	2510	218
22-1	0	3050	193
22-2	5	3060	194
22-3	10	3010	194
22-4	15	3000	198
22-5	20	2980	196

比較例	x*(mol%)	y*(mol%)	z*(mol%)	w*(mol%)	wのMe元素	添加物	添加物含有量 (mol%)
1	0.33	0.38	0.00	0.29	Sc	-	-
2	0.20	0.26	0.37	0.17	Sc	-	-

【0070】まず、0.7リットルのポリエチレンボット中でジルコニアボールと純水を用いて、純度が99.9%以上のMgOとNb₂O₅とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1200℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのMgNb₂O₆粉末を調製した。

【0071】同様にして純度が99.9%以上のZnOとNb₂O₅とを1:2のモル比で秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのZnNb₂O₆粉末を調製した。

【0072】次いで純度が99.9%以上のSc₂O₃とNb₂O₅とを等モルずつになるよう秤量し粉碎、混合した後、乾燥し、さらに1100℃で4時間仮焼した。得られた仮焼物を前記ボット中で再び粉碎しサブミクロンのInNbO₄粉末をそれぞれ調製した。

【0068】実施例の全ての組成において室温での誘電率およびキュリー点のばらつきは非常に小さいことが分かる。特性ばらつきが小さいため、前記各単結晶を超音波プローブ用振動子として用いる場合、育成された結晶のほぼ全領域を使用でき、効率的かつ経済的である。

比較例1～2

スカンジウムを含む系を比較例1、2として表7に示す。なお、比較例は以下の化学式で表される。 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - w\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (ただし、 $x+y+z+w=1.00$ を示す)。

【0069】

【表7】

【0073】つづいてこれらの粉末と純度が99.9%以上のPbO、TiO及び表7に示す組成になるように秤量し、ボットミル中でジルコニアボールと純水を用いて粉碎、混合した後、乾燥し、さらに800℃で2時間仮焼した。得られた各仮焼物をボット中で再び粉碎してサブミクロンの粉体を作製した。

【0074】前記各仮焼粉体と酸化鉛とを1:3の割合で混合し、これらの混合物を15mmφ×200mmの白金るつぼにそれぞれ入れ、白金製の蓋で密閉した。つづいて、図4に示した中央部の温度が1350℃～1450℃、上下方向に2分割されたヒータ2により上下方向の平均温度勾配が0.5℃/mmから3℃/mmとした内径50mm、長さ1000mmの縦型電気炉19に前記白金るつぼ20を下支えにし、1450℃の温度まで7時間で昇温した後、6時間保持して前記るつぼ20内の結晶原料を溶融させた。ついで、前記白金るつぼ20

0を電気炉19の中央により下部の温度勾配部分に向かって微速度で約500mm下降させ、その後室温まで放冷した。前記白金るつぽをそれぞれ破り、内容物を取り出した。その後20%硝酸水溶液で24時間煮沸し、圧電材料である単結晶を取り出した。得られた各単結晶は、15mmφ×20mm程度であった。前記各単結晶を核発生点から0.5mm程度の平板試料を4mm間隔で各5枚ずつ切り出した。これらを加工して5mm×5mm×0.4mmの角板試料をそれぞれ作製した。これらの角板の上下面および側面にTi/Au導体膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。その後、これらの試料について誘電率の温度特性を測定した。その結果を表8にそれぞれ示す。

【0075】

【表8】

比較例	核発生点からの距離 (mm)	室温での誘電率	キュリー点(°C)
1-1	0	3260	194
1-2	5	3190	197
1-3	10	3100	201
1-4	15	2980	205
1-5	20	2790	216
2-1	0	3320	191
2-2	5	3190	196
2-3	10	3070	199
2-4	15	2990	208
2-5	20	2800	218

【0076】本比較例の全ての組成において室温での誘

電率およびキュリー点のばらつきは非常に大きいことが分かる。特性ばらつきが大きいため、前記各単結晶を超音波プローブ用振動子として用いる場合、育成された結晶から得られる特性の均一な部分は狭い領域となり、非経済的である。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば誘電率が大きくかつキュリー点が高く、しかも矩形状に加工した際の厚み方向の電気機械結合係数(k_{33})の大きい圧電材料を提供することができる。また、本発明の圧電材料は組成の均一性に優れ、育成された単結晶の広い領域を利用できることとなる。したがって本発明の圧電材料からなる圧電体を超音波送受信素子に具備する超音波プローブは駆動時の発熱等による脱分極の恐れがなく長期にわたり高感度、高分解能という性能を低コストにて実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる圧電材料に含まれる組成範囲を示す4元図。

【図2】本発明に係わる圧電材料に含まれるより好ましい組成範囲を示す4元図。

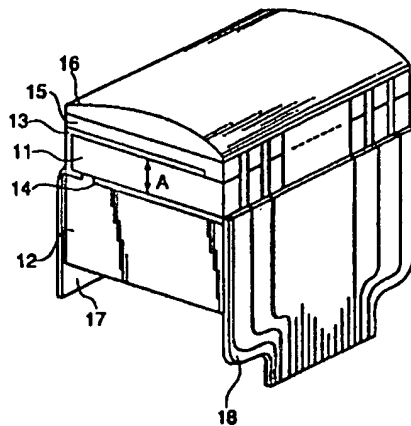
【図3】本発明に係わる超音波プローブを示す斜視図。

【図4】本発明に係わる圧電材料(単結晶)を製造するための育成装置を示す概略図。

【符号の説明】

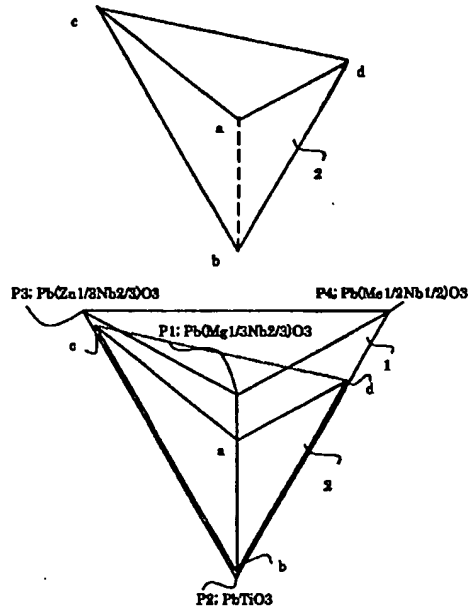
1…正三角錐、2…三角錐、3…三角柱、11…圧電体、12…バックリング材、13,14…電極、15…音響マッチング層、16…音響レンズ、17…フレキシブル印刷配線板、18…アース電極19…電気炉、20…ヒータ、21…白金るつぽ、22…単結晶原料、23…単結晶

【図3】



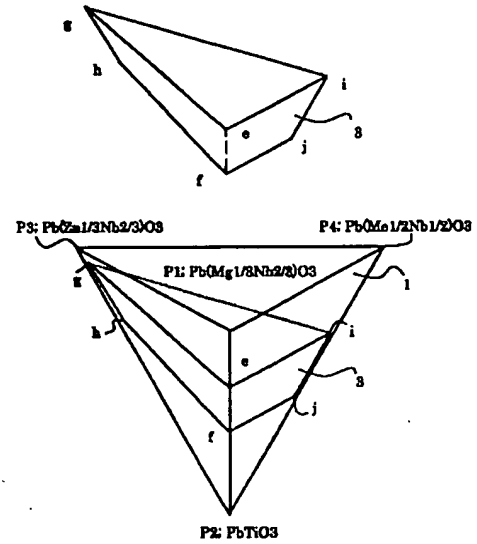
【 図 1 】

P 1 (X1,Y1,Z1,W1=1,0,0,0)
 P 2 (X2,Y2,Z2,W2=0,1,0,0)
 P 3 (X3,Y3,Z3,W3=0,0,1,0)
 P 4 (X4,Y4,Z4,W4=0,0,0,1)
 a (x=0.80,y=0.20,z=0.00,w=0.00)
 b (x=0.02,y=0.98,z=0.00,w=0.00)
 c (x=0.02,y=0.02,z=0.98,w=0.00)
 d (x=0.02,y=0.20,z=0.00,w=0.78)

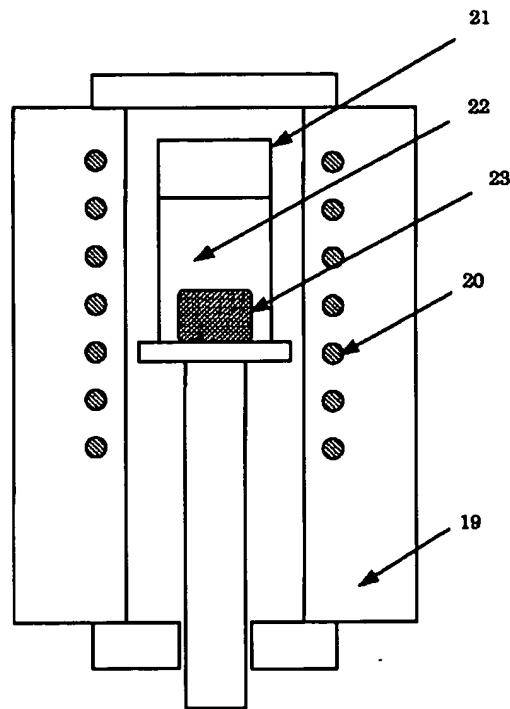


【 図 2 】

P 1 (X1,Y1,Z1,W1=1,0,0,0)
 P 2 (X2,Y2,Z2,W2=0,1,0,0)
 P 3 (X3,Y3,Z3,W3=0,0,1,0)
 P 4 (X4,Y4,Z4,W4=0,0,0,1)
 e (X=0.75,Y=0.25,Z=0.00,W=0.00)
 f (X=0.40,Y=0.60,Z=0.00,W=0.00)
 g (X=0.02,Y=0.02,Z=0.98,W=0.00)
 h (X=0.02,Y=0.20,Z=0.78,W=0.00)
 i (X=0.02,Y=0.20,Z=0.00,W=0.70)
 j (X=0.02,Y=0.53,Z=0.00,W=0.43)



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/08	U
H 0 4 R 17/00	3 3 2	41/18	1 0 1 F

(72)発明者 山下 洋八
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 2G047 AA12 BC07 BC13 CA01 EA01
EA11 GB02 GB11 GH06
4C301 EE06 EE12 GB33 GB36
4G030 AA07 AA11 AA16 AA20 AA32
AA34 AA40 BA10
4G031 AA03 AA07 AA11 AA14 AA26
AA27 AA32 BA10
5D019 AA21 BB18 FF04